

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 779 730**

⑫ N° d'enregistrement national : **98 07533**

⑬ Int Cl<sup>6</sup> : C 08 G 69/04, C 08 L 77/00, C 08 K 7/14

⑭

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑮ Date de dépôt : 11.06.98.

⑯ Priorité :

⑰ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.12.99 Bulletin 99/50.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑲ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *NYLTECH ITALIA — IT.*

⑵ Inventeur(s) : *DI SILVESTRO GIUSEPPE, SPERONI  
FRANCO, YUAN CUIMING et ZHANG HAICHUN.*

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire(s) : *RHODIA SERVICES.*

⑸ **POLYAMIDES A FLUIDITE ELEVEE, SON PROCEDE DE FABRICATION, COMPOSITIONS COMPRENANT CE COPOLYAMIDE.**

⑹ L'invention concerne un polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires présentant une configuration étoile, un procédé de fabrication de ce polyamide et les compositions comprenant ce copolyamide.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires linéaires et des chaînes macromoléculaires de type étoile avec un contrôle de la concentration en chaînes étoilées dans le polymère. Ce contrôle est obtenu en utilisant en plus des monomères polyfonctionnels et aminoacides ou lactames un comonomère polyfonctionnel comprenant soit des fonctions acides soit des fonctions amines.

Le polyamide ainsi obtenu présente des propriétés mécaniques et rhéologiques optimales pour d'une part améliorer la vitesse et la qualité de remplissage des moules et d'autre part la réalisation de compositions moulables comprenant des taux de charges élevées.

**FR 2 779 730 - A1**



POLYAMIDES A FLUIDITE ELEVEE, SON PROCEDE DE FABRICATION,  
COMPOSITIONS COMPRENANT CE COPOLYAMIDE

L'invention concerne un polyamide comprenant des chaînes  
5 macromoléculaires présentant une configuration étoile, un procédé de fabrication  
de ce polyamide et les compositions comprenant ce copolyamide.

Ces dernières années ont vu le développement de polyamides à structure  
branchée, de polyamides comprenant des structures de type étoile. Ces  
polyamides peuvent être utilisés pour la fabrication de différents articles tels que  
10 des films, fils, fibres ou des articles moulés comprenant des charges ou non.

Toutefois, P.J. Flory avait dès 1948 (JACS 70 2709-18, 1948) étudié la  
synthèse d'un polyamide étoile par polymérisation de  $\epsilon$ -caprolactame avec un  
composé comprenant quatre fonctions acides, à savoir le tétracarboxypropyl-  
cyclohexanone. Les résultats de ces travaux et les propriétés rhéologiques et  
15 mécaniques de ces polyamides étoiles ont été étudiés et confirmés par  
T.M. Warakonisky (Chem. Mat. 4-1000-4 1992 et US 4 435 548). Ainsi  
Warakonisky a confirmé la diminution de la viscosité du matériau à l'état fondu  
pour des masses moléculaires semblables, mais également montré une  
diminution importante des propriétés mécaniques par rapport à celles d'un  
20 polyamide linéaire.

Dans la demande de brevet n° 2743077, la Demanderesse a décrit un  
procédé de fabrication d'un polyamide comprenant un mélange de chaînes de  
type étoile et de chaînes linéaires. Un tel polyamide présente une fluidité en  
milieu fondu beaucoup plus élevée que celle du polyamide linéaire de masse  
25 moléculaire équivalente, mais à la différence des polyamides étoiles décrits par  
Flory et Warakonisky, des propriétés mécaniques d'un niveau équivalent à celui  
des polyamides linéaires de masse moléculaire équivalente.

Comme il est décrit dans la demande de brevet n° 2743077 citée  
précédemment, ce polyamide permet la réalisation d'articles moulés présentant  
30 des formes complexes sur des parties étroites ou de faible épaisseur. En outre,  
des compositions comprenant un taux élevé de charges de remplissage ou de  
renfort sont fabriquées et peuvent être utilisées dans les procédés de moulage  
usuels.

Ces propriétés mécaniques et rhéologiques intéressantes sont notamment  
35 obtenues quand la masse moléculaire en nombre du polyamide est supérieure à  
15 000, et une concentration en nombre de chaînes linéaires est comprise entre  
10 et 50 %, de préférence entre 15 et 30%.

La concentration en chaîne linéaire, ou en chaîne de type étoile peut être déterminée selon une méthode mise au point par Farina et al. et présentée pendant la 4<sup>e</sup> Convention Italienne sur la Science de la Macromolécule en 1979. Cette méthode est décrite dans le compte-rendu de ce congrès.

- 5 En résumé, cette méthode permet de calculer le rapport massique  $X_W$  de polymère étoile dans le polyamide par détermination de la concentration en groupes terminaux amines et/ou acides. Dans le cas de la présence d'un composé polyfonctionnel (par exemple, d'un composé polycarboxylique), on peut définir la valeur  $X_W$  par la relation suivante :

10 
$$X_W = ( [\text{COOH}] - [\text{NH}_2] ) / [\text{COOH}]$$

L'indice de polymolécularité D représenté par  $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$  peut être supérieur ou inférieur à 2 selon le taux de conversion du polymère.

- 15 Selon le procédé décrit dans la demande de brevet n° 2743077 la concentration en polyamide étoile et donc la fluidité en milieu fondu du polymère est déterminée d'une part par le rapport monomère polyfonctionnel / caprolactame et d'autre part, par la durée du procédé de polymérisation.

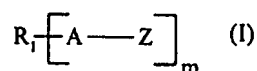
- 20 Comme le domaine de concentration en polyamide étoile pour lequel les propriétés mécaniques et rhéologiques sont optimales pour l'application recherchée est relativement étroit, la fabrication industrielle d'un tel polyamide requiert des procédures de conduite et contrôle de l'installation très difficiles à mettre en oeuvre de manière fiable.

- 25 En particulier, dans un procédé industriel il est très difficile de contrôler de manière précise l'obtention d'un taux de conversion correspondant au rapport massique  $X_W$  en structure étoile désiré pendant l'étape de polymérisation.

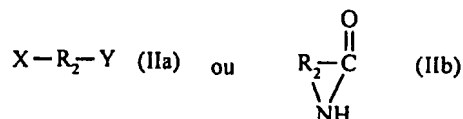
- 30 Un des buts de la présente invention est, notamment, de proposer un nouveau procédé de fabrication des polyamides comprenant des chaînes de structure étoile et des chaînes linéaires permettant de maîtriser et contrôler aisément la concentration en chaînes étoiles pendant la polymérisation.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'un polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires de structure étoile et des chaînes macromoléculaires linéaires consistant à polycondenser un mélange de monomères comprenant au moins :

a) des monomères de formule générale (I) suivante :

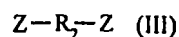


5 b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :



c) des monomères de formule générale (III) suivante :

10



dans lesquelles :

- 15 •  $R_1$  est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z représente un radical amine primaire ou un groupement carboxylique
- 20 •  $R_2, R_3$  identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est un radical amine primaire quand X représente un radical carboxylique, ou
- 25 • Y est un radical carboxylique quand X représente un radical amine primaire,
- m étant un nombre entier compris entre 3 et 8.

La concentration molaire des monomères de formule I dans le mélange de monomères est comprise entre 0,1 % et 2 %, celle des monomères de formule III entre 0,1 % et 2 %, le complément à 100 % correspondant aux monomères de formules générales (IIa) ou (IIb). La réaction de polymérisation est  
30 avantageusement réalisée jusqu'à l'obtention du degré de polymérisation maximal, en présence, éventuellement, d'un initiateur de polycondensation.

Par ailleurs, selon une caractéristique préférée de l'invention, le rapport molaire entre les monomères de formule (I) et les monomères de formule (III) est

compris entre 2 et 8. Dans ces conditions, le procédé de l'invention permet d'obtenir de manière fiable et industrielle un polymère comprenant une concentration en chaînes de type étoile optimale pour des propriétés mécaniques et rhéologiques recherchées.

5       Ainsi, cette concentration en nombre de chaînes de type étoile est avantageusement comprise entre 50 et 90%, de préférence entre 70 et 85%.

      Selon l'invention, le monomère de formule générale I comprend un radical  $R_1$  qui peut être avantageusement un radical trivalent phényle, cyclohexanyle substitué ou non, des radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un  
10       nombre de groupes méthylènes compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou cyclohexadinonyl, les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que la glycérine, le sorbitol, le mannitol ou le pentaérythritol avec l'acrylonitrile.

15       Les radicaux  $R_1$  préférés de l'invention sont les radicaux cycloaliphatiques tels que le radical tétravalent de cyclohexanonyl.

      Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle.

      Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la lettre  $m$  représente un  
20       nombre entier supérieur à 3, avantageusement égal à 4, 5 ou 6.

      Selon une autre caractéristique de l'invention, le radical  $R_3$  de formule générale III représente des radicaux polyméthyléniques pouvant comprendre de 2 à 36 atomes de carbone ou des radicaux cycloaliphatiques ou aromatiques.

      A titre d'exemple, on peut citer comme composé de formule III, l'acide  
25       succinique, l'acide adipique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide dodécanoïque, les dimères d'acides gras, le di( $\beta$ -éthylcarboxy) cyclohexanone.

      On peut également citer les composés diamines tels que l'hexaméthylène diamine, la méthyl-5 pentaméthylène diamine, la métaxylène diamine,  
30       l'isophorone diamine, 1,4 diamine cyclohexane.

      Les monomères de formule II sont avantageusement des lactames ou aminoacides tels que l' $\epsilon$ -caprolactame le lauryllactame, et leur  $\omega$ -aminoacide.

      Selon l'invention, la polycondensation est réalisée en présence d'un  
      initiateur de polycondensation classiquement utilisé dans la synthèse des  
35       polyamides par polycondensation d'un lactame ou d'un aminoacide, tel que la synthèse du polycaproamide.

A titre d'exemple, on peut citer l'eau et les acides minéraux.

Cet initiateur est ajouté avantageusement à une concentration pondérale dans le mélange de monomères comprise entre 0,01 et 5 % en poids.

La polycondensation est réalisée selon des conditions de mise en oeuvre  
5 habituellement utilisées pour la polycondensation des aminoacides ou lactames sans composés polyfonctionnels de formule I.

Ainsi, le procédé de polycondensation comprend brièvement :

- un chauffage sous agitation et sous pression du mélange des monomères de formules I à III avec l'initiateur de polycondensation (généralement de l'eau),
- 10 • Maintien du mélange à cette température pendant une durée déterminée, puis décompression et maintien sous un courant de gaz inerte (par exemple de l'azote) pendant une durée déterminée à une température supérieure au point de fusion du mélange pour ainsi continuer la polycondensation par élimination de l'eau formée.

15 Selon la présente invention, la concentration molaire en chaînes linéaires ou chaînes de type étoile est déterminée par le rapport entre les composés difonctionnels de formule III et les composés multifonctionnels de formule I. En conséquence, la polymérisation est réalisée jusqu'à l'obtention d'une masse moléculaire maximale.

20 Bien entendu, la concentration molaire en chaînes de type étoile est également déterminée par la concentration molaire en monomère multifonctionnel de formule I dans le mélange de monomères.

Par ailleurs, le poids moléculaire du polymère est déterminée par la concentration molaire des monomères multifonctionnels de formule I et des  
25 monomères difonctionnels de formule IIa ou IIb.

Le modèle de calcul de la concentration en chaînes de type étoile utilisé était le modèle de FARINA décrit précédemment. Ce modèle est un modèle statique qui prend en considération uniquement et seulement la totalité des chaînes linéaires et la totalité des chaînes de type étoile présentes dans le  
30 polymère final. Le rapport  $X_w$  défini précédemment est pris en compte.

Toutefois, le procédé de polymérisation est un procédé dynamique dans lequel, avant l'obtention d'une conversion totale du polymère, le milieu réactionnel comprend un mélange de chaînes moléculaires de types différents telles que celles correspondantes à une réaction avec un, deux ou trois fonctions du  
35 monomère polyfonctionnel. Ainsi, dans le cas d'un monomère tétracarboxylique, le milieu réactionnel comprend des chaînes dans lesquelles une, deux ou trois fonctions carboxyliques n'ont pas réagi.

Le modèle proposé par YUAN, et qui sera publiée ultérieurement dans une revue scientifique, considère la présence de ces différentes chaînes moléculaires et l'évolution dynamique de celles-ci.

Ainsi, avec ce modèle il est possible de calculer la quantité réelle de chaînes linéaires dans le polymère pour tout les degrés de conversion.

Dans le modèle dynamique de YUAN, une variable dynamique  $X_d$  correspondant au taux de conversion fonctionnel du monomère polyfonctionnel est définie par l'expression suivante :

$$X_d = 1 - \frac{[COOH]}{n T_0 + N_0}$$

Dans laquelle :

$T_0$  représente le nombre de moles en monomère polyfonctionnel T de formule (I)

$n$  représente la fonctionnalité du monomère polyfonctionnel T

$N_0$  représente le nombre de moles initiales en monomère N de formule (II<sub>a</sub>) ou (II<sub>b</sub>)

Le degré de polymérisation en nombre  $DP_n$  est donné par l'expression suivante :

$$DP_n = \frac{N_0}{N_0 (1 - X_d) - n T_0 X_d + T_0 [1 - (1 - X_d)^n]}$$

Le degré de polymérisation en masse  $DP_w$  est exprimé selon la relation suivante :

$$DP_w = 1 + \frac{2 X_d}{1 - X_d} + 12 \frac{T_0}{N_0} \left( \frac{X_d}{1 - X_d} \right)^2$$

La concentration molaire en chaînes de type étoile dans le polymère PS exprimée en % par rapport au nombre de chaînes totales est donnée par l'expression suivante :

$$PS = \frac{n T_0 X_d^3 (1 - X_d) + T_0 X_d^4}{N_0 (1 - X_d) - n T_0 X_d + T_0 [1 - (1 - X_d)^4]} \times 100$$

Dans le cas de l'invention, les expressions ci-dessus sont modifiées pour prendre en compte la présence des monomères R difonctionnels de formule (III).

Ainsi, les expressions peuvent s'écrire comme suit, en considérant comme monomère polyfonctionnel T un monomère tétrafonctionnel :

5

$$X_d = 1 - \frac{[\text{COOH}]}{2 R_0 + 4 T_0 + N_0}$$

10

$$DP_n = \frac{N_0}{N_0 (1 - X_d) + 2 R_0 X_d - 4 T_0 X_d + R_0 [1 - (1 - X_d)^2] + T_0 [1 - (1 - X_d)^4]}$$

15

$$DP_w = 1 + \frac{2 X_d}{1 - X_d} + 2 \left( \frac{R_0}{N_0} + 6 \frac{T_0}{N_0} \right) \left( \frac{X_d}{1 - X_d} \right)^2$$

20

$$PS = \frac{4 T_0 X_d^3 (1 - X_d) + T_0 X_d^4}{N_0 (1 - X_d) - 2 R_0 X_d - 4 T_0 X_d + R_0 [1 - (1 - X_d)^2] + T_0 [1 - (1 - X_d)^4]} \times 100$$

25

30 Dans ces expressions  $R_0$  représente la concentration molaire initiale en monomère de formule (III).

Enfin le degré de distribution D des chaînes est donné par la relation suivante :

35

$$D = \frac{DP_w}{DP_n}$$



Le procédé de l'invention permet donc d'obtenir un polyamide de poids moléculaire déterminé par détermination de la concentration molaire des monomères multifonctionnels de formule I et monomères difonctionnels de formule III dans le mélange de monomères, et avec un rapport en nombre chaîne  
5 type étoile/chaîne linéaire contrôlé par le rapport molaire entre ces deux types de monomères, pour une polymérisation réalisée jusqu'à l'équilibre thermodynamique de la réaction.

Ainsi, le procédé de fabrication des polyamides contenant un mélange de chaînes de type étoile et de chaînes linéaires est facilement réalisable et permet  
10 de fabriquer de manière reproductible et industrielle des polyamides présentant les propriétés rhéologiques et mécaniques optimales et désirées.

L'invention a également pour objet un polyamide obtenu par réaction de mélange de monomères décrits précédemment.

Ce polyamide peut être utilisé pour la réalisation d'articles moulés par les  
15 techniques habituelles de mise en forme telles que extrusion, injection, filage par exemple.

Ainsi, le polymère en sortie de polycondensation peut être alimenté directement dans un des procédés énumérés ci-dessus, ou plus  
20 avantageusement, le polymère est mis sous forme de granulés, après mélange éventuel avec d'autres composants pour être utilisés comme matière première dans l'alimentation des procédés de mise en forme.

Par exemple, le polymère est refroidi avantageusement par de l'eau et extrudé sous forme de jonc. Ces joncs sont ensuite coupés pour produire les  
granulés.

25 Pour éliminer les polymères non condensés, notamment dans le cas où le monomère de formule IIb est du caprolactame, les granulés sont lavés à l'eau puis séchés sous vide.

Avantageusement, le polyamide de l'invention est utilisé comme élément ou composant d'une matrice en matière thermoplastique d'une composition destinée  
30 à être mise en forme pour la fabrication de pièces moulées.

Une telle composition est également un objet de l'invention.

Selon l'invention, la composition comprend une matrice polymérique, avantageusement en matière thermoplastique et des charges modifiant les propriétés de la matrice telles que ses propriétés mécaniques, d'ignifugation, de  
35 conductivité thermique, électrique ou magnétique, ou analogues. Comme exemples de charges usuelles, on peut citer les charges de renfort ou charges de remplissage.

Selon l'invention, la matrice polymérique comprend comme constituant unique ou non le polyamide conforme à l'invention.

Comme le polyamide conforme à l'invention présente un indice de fluidité à l'état fondu plus élevé que les polyamides linéaires connus, pour des masses  
5 moléculaires et des propriétés mécaniques similaires, la composition chargée peut être injectée plus facilement dans un moule, c'est-à-dire à des cadences plus élevées. Elle permet également d'obtenir un remplissage plus homogène et complet des moules, notamment quand ceux-ci ont une forme complexe.

Le polyamide de l'invention permet également de réaliser des compositions  
10 contenant un taux de charges élevé pouvant être égal jusqu'à 80 % en poids par rapport à la composition totale.

Une telle composition peut être injectée grâce à l'indice élevé de fluidité à l'état fondu du polyamide de l'invention. Les propriétés mécaniques de cette composition sont élevées car elles sont généralement améliorées quand le taux  
15 de charge augmente.

Comme charges de remplissage ou de renfort convenables pour l'invention, on peut citer les charges utilisées habituellement pour renforcer les compositions en matière polymérique, telles que les charges fibreuses comprenant les fibres minérales telles que, par exemple, les fibres de verre, les fibres de carbone, les  
20 fibres de céramique, les fibres en matière synthétique telles que les fibres en polyaramides, les charges en poudre comme le talc, la montmorillonite, le kaolin, les billes et écailles de verre par exemple.

Des charges en poudre sont également utilisées pour améliorer l'ignifugation de la composition. De telles charges sont par exemple, des  
25 composés métalliques tels que l'hydroxyde de magnésium ou l'hydroxyde d'aluminium.

Les fibres de verre sont la charge de renfort préférée de l'invention.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention la matrice polymérique de la composition est constituée par un mélange du polyamide selon  
30 l'invention avec un ou plusieurs autres polymères, de préférence polyamides ou copolyamides.

Comme autres polymères préférés de l'invention, on peut citer les polyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires  
35 obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, un lactame, un aminoacide ou un mélange de ces différents monomères.

A titre d'exemple, on peut citer comme autres polymères le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphthalique et/ou isophthalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

Dans ce mode de réalisation, la concentration pondérale dans la matrice en polyamide selon l'invention peut varier dans un domaine large et est avantageusement comprise entre 30 et 80 % de la masse totale de matrice polymérique.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre également tous les additifs usuels tels que ignifugeants, stabilisants chaleur et lumière, cires, pigments ou analogues.

De telles compositions sont utilisées pour réaliser des pièces moulées pour l'industrie automobile, la connectique, des composants électriques, des accessoires pour différentes activités telles que les activités sportives ou de loisir par exemple.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et d'illustration.

#### Exemple 1 - Synthèse d'un polyamide conforme à l'invention

La polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation.

4444 g de caprolactame et 61 g de 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)-cyclohexanone sont ajoutés dans l'autoclave avec 160 g d'eau distillée et 5,6g d'acide adipique.

Le composé de cyclohexanone et son procédé de synthèse sont décrits dans l'article "The Chemistry of Acrylonitrile II - Reactions with Ketones" JACS 64 2850 (1942) de Herman Alexander Buison et Thomas W. Riener.

Le mélange, mis sous agitation, est chauffé à une température de 265°C sous 6 bars.

Il est maintenu à cette température et pression pendant 2 heures.

La concentration en chaîne étoile PS est calculée selon le modèle YUAN décrit ci-dessus.

Les résultats et propriétés du polyamide obtenu sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous :

### Exemple 2

5 L'exemple 1 est reproduit en utilisant comme monomère polyfonctionnel le monomère acide propylène diaminotétracétique (DPTA).

Les concentrations molaires en monomères tétrafonctionnels et difonctionnels sont identiques, ainsi que le rapport monomère difonctionnel / monomère tétrafonctionnel.

10 Les propriétés et composition du polyamide obtenu sont également indiqués dans le tableau I ci-dessous.

### Exemples comparatifs

15 Des exemples comparatifs A, B, C sont également indiqués dans le tableau I.

L'exemple A correspond à un polyamide obtenu avec les monomères de l'exemple 1 à l'exception de l'acide adipique absent. La concentration en chaînes de type étoile est égale à environ 80 %.

20 L'exemple B est également obtenu avec les monomères de l'exemple 1, à l'exception de l'acide adipique. La concentration en chaînes de type étoile est égale à environ 100 %.

Les exemples A, B correspondent aux polyamides décrits dans la demande de brevet 2743077.

25 L'exemple C correspond à un polycaproamide obtenu par polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame. La concentration en chaînes de type étoile est nulle.

30

35

Tableau 1

Exemples		1	2	A	B	C
Monomères	Caprolactame (% molaire)	95	95	95	95	100
	monomère multifonctionnel (% molaire)	0,4	0,4	0,5	0,5	-
	monomère difonctionnel (% molaire)	0,1	0,1	-	-	-
Taux de conversion		100 %	100 %	80 %	100 %	-
Propriétés structurales	$\overline{M}_n$	22601	22601	18669	21722	19550
	$\overline{M}_w$	30107	30107	26102	27904	39000
	PS (%)	80	80	82,5	95,9	0
	PL (%)	20	20	17,5	4,1	100
	Fonctions terminales NH <sub>2</sub> (meq/ g)	7,2	14,5	18	12	48
	Fonctions terminales COOH (meq/g)	179	184	161	180	95
Propriétés rhéologiques et mécaniques	Viscosité relative (1)	2,27	2,2	2,16	2,05	2,7
	Indice de fluidité en milieu fondu (g/10 min) (2)	28	31	33	45	4
	Choc Izod entaillé (J/m)	5,2	5,3	5,8	3,2	5,5
	Module (MPa)	2694	2608	2706	2420	2750
	Résistance à la traction (MPa)	75	77	76	65	75

(1) Viscosité relative mesurée à partir d'une solution à 1% de polymère dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96%

(2) Indice de fluidité (MFI) déterminé selon la norme ASTM D1238

Ces résultats illustrent clairement que le procédé de l'invention permet d'obtenir un polymère de propriétés rhéologiques et mécaniques semblables à celui obtenu dans l'exemple comparatif pour lequel le taux de conversion en polymère étoile était de 80 %. Toutefois, le procédé de réalisation est d'un

5 contrôle facile.

### Compositions chargées

Des compositions comprenant une matrice en polyamide sont chargées avec des fibres de verre par mélange à l'état fondu en extrudeuse bi-vis type WERNER et PFLEIDERER ZSK 40.

Ainsi des compositions contenant 50 % en poids de fibres de verre sont réalisées respectivement avec un polyamide conforme à l'invention présentant un rapport massique en polymère étoile égal soit à 0,80 (exemple 1), un polyamide étoile avec un rapport massique égal à 0,96 (exemple B), ou un PA 6 classique(exemple C).

Les paramètres de réalisation du mélange et de l'extrusion sont rassemblés dans le tableau II suivant :

Tableau II

Matrice	Polyamide Exemple C	Polyamide Exemple 1	Polyamide Exemple B
Température d'extrusion	250°C	240°C	240°C
Vitesse de rotation de la vis (tour par min.)	260	260	260
Débit de composition (Kg/h)	40	40	40
couple du moteur (N.m)	42	25	23
Puissance moteur absorbée exprimée en Ampère (A)	34	27	25

Les propriétés de ces compositions sont rassemblées dans le tableau IV ci-après.

Tableau III

5

Matrice	Polyamide Exemple 1	Polyamide Exemple B	Polyamide Exemple C
Module (MPa)	15500	15300	14200
Indice de viscosité en milieu fondu g / 10 min	18	15	7
Choc Izod entaillé (J/m)	12,8	13,3	16,6
Choc Izod non entaillé (MPa)	81	84,2	81,2
HDT (°C) (1)	202	204	203
Test spirale (cm) (2)	75	60	36

(1) mesurée selon la norme ASTM D648 sous une charge de 1,82 N/mm<sup>2</sup>

(2) Ce test consiste à injecter la composition dans un moule en forme de spirale d'épaisseur 1mm et de largeur 40 mm sous une presse BATTENFELD de 180 tonnes à une température de 270°C, une température de moule de 80°C et une pression d'injection de 80 Kg/cm<sup>2</sup>. La durée d'injection est de 1,5 secondes. Le résultat du test est déterminé par la longueur de moule remplie correctement par la composition.

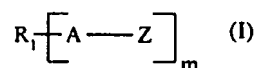
10

15

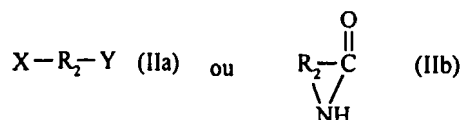
## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires linéaires et des chaînes macromoléculaires de type étoile caractérisée en ce qu'il consiste à réaliser la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

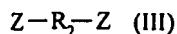
a) des monomères de formule générale (I) suivante :



b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :



c) des monomères de formule générale (III) suivante :



dans lesquelles :

- $R_1$  est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z représente un radical amine primaire ou un groupement carboxylique
- $R_2$ ,  $R_3$  identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est un radical amine primaire quand X représente un radical carboxylique, ou
- Y est un radical carboxylique quand X représente un radical amine primaire,
- m étant un nombre entier compris entre 3 et 8.

et en ce que la polymérisation est réalisée jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermodynamique.



2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration molaire en monomères de formule I est comprise entre 0,1 % et 2 % exprimé en % molaire par rapport à la totalité des monomères et la concentration molaire en monomères de formule (III) est comprise entre 0,1 % et 2 %, le complément à 100 % étant constitué par les monomères de formule (IIa) ou (IIb).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport molaire entre les monomères de formule (I) et les monomères de formule (III) est compris entre 2 et 8.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'un agent initiateur de polycondensation.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le radical  $R_1$  est un radical cyclohexanoyle.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $R_3$  est un radical polyméthylénique comprenant de 1 à 36 atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère de formule (IIb) est l' $\epsilon$ -caprolactame.

8. Polyamide susceptible d'être obtenu selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend un pourcentage en nombre de chaînes macromoléculaire de type étoile compris entre 50 % et 90 %.

9.- Composition comprenant une matrice polymérique et des charges, caractérisée en ce que la matrice polymérique comprend au moins un polyamide susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

10.- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend une matrice polymérique constituée par un polyamide susceptible d'être obtenu selon l'une des revendications 1 à 7.

11.- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend une matrice polymérique constituée par un mélange d'un polyamide linéaire et d'un polyamide susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

5

12.- Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polyamide selon les revendications 1 à 7 est présent à une concentration pondérale comprise entre 30 % et 80 % par rapport à la masse totale de la matrice polymérique.

10

13.- Composition selon l'une des revendications 11 à 12, caractérisée en ce que le polyamide linéaire est choisi parmi les polyamides obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, un lactame, un aminoacide ou un mélange de ces différents monomères.

15

14.- Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polyamide linéaire est un polyamide ou copolyamide aliphatique et/ou semicristallin choisi dans le groupe comprenant PA 66, PA 6, PA 4.6, PA 12, ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphthalamides,.

20

15.- Composition selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisée en ce que la concentration pondérale en charge est inférieure à 80 % en poids de la composition.

25

16.- Composition selon l'une des revendications 9 à 15, caractérisée en ce que les charges sont des charges de renfort ou de remplissage choisies dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que fibres de verre, de carbone, minérale ou en matière thermodurcissable, les charges en poudre telles que le talc.

30

17.- Composition selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisée en ce que les charges sont des charges ignifugeantes.

35

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 559031  
FR 9807533

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 97 46747 A (DSM ET AL.) 11 décembre 1997 * page 9, ligne 18 - page 10, ligne 37; revendications *	1,4,7,8
X	EP 0 377 259 A (STAMICARBON) 11 juillet 1990 * revendications *	1,4,7,8
D,A	SCHAEFGEN J R ET AL: "SYNTHESIS OF MULTICHAIN POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR VISCOSITIES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 70, no. 8, août 1948, pages 2709-2718, XP000654891 * page 2713 *	1-8
D,A	FR 2 743 077 A (NYLTECH ITALIA) 4 juillet 1997 * revendications *	1-17
A	DE 43 12 182 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 21 octobre 1993	1-8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08G C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
10 février 1999		Boeker, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		